

?S PN=JP 2578273  
S11 1 PN=JP 2578273  
?T S11/5

11/5/1  
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009420296  
WPI Acc No: 1993-113810/199314  
XRAM Acc No: C93-050821

Electroconductive paste compsn. for ceramic capacitor, etc. - contains hydrolysed alkoxysilane, GP-IB or platinum gp.-metallic powder and organic medium, providing no delamination of sub-stream  
Patent Assignee: DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD (DAII ); DOWA MINING CO LTD (DOWA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5054714	A	19930305	JP 91210909	A	19910822	199314 B
JP 2578273	B2	19970205	JP 91210909	A	19910822	199710

Priority Applications (No Type Date): JP 91210909 A 19910822

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5054714	A	4	H01B-001/22	
JP 2578273	B2	4	C09D-183/04	Previous Publ. patent JP 5054714

Abstract (Basic): JP 5054714 A

The compsn. contains a metal powder comprising at least one of Au, Ag, Pd, Pt, Cu or Ni; an organic vehicle for pasting the metal powder; and a hydrolysed alkoxysilane cpd. of formula  $R_4-nSi(OR')_n$  where R and R' are alkyl or aryl; and n is 1-4.

USE/ADVANTAGE - The compsn. suitable for ceramic capacitor and etc., has no bend or delamination of substrate by sinter.

In an example, a SiO<sub>2</sub> substd. with 20 pts.wt. of the claimed cpd. was made from butyl carbitol acetate and tetramethoxysilane and dimethyl dimethoxysilane. A 100 pts.wt. 1.3 microns dia., 0.01 pts.wt. of the cpd. and an organic vehicle were blended to form a paste. The paste was printed on a green sheet for borosilicate glass alumina ceramics, heated at 500 deg. C to removing binder and then sintered for 1 hr. at 900 deg. C. A test of the sinter showed reduced bend and no delaminati

Dwg. 0/0

Title Terms: ELECTROCONDUCTING; PASTE; COMPOSITION; CERAMIC; CAPACITOR; CONTAIN; HYDROLYSIS; ALKOXY; SILANE; GROUP-IB; PLATINUM; GROUP; METALLIC; POWDER; ORGANIC; MEDIUM; NO; DELAMINATE; SUB; STREAM

Derwent Class: A85; E11; G02; L03

International Patent Class (Main): C09D-183/04; H01B-001/22

International Patent Class (Additional): C09D-005/24; H05K-001/09

File Segment: CPI



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2578273号

(45) 発行日 平成9年(1997) 2月5日

(24) 登録日 平成8年(1996)11月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/04	PMT		C 0 9 D 183/04	PMT
5/24	P Q W		5/24	P Q W
H 0 1 B 1/22			H 0 1 B 1/22	A
H 0 5 K 1/09		7511-4E	H 0 5 K 1/09	D

請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-210909	(73) 特許権者	000003506 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
(22) 出願日	平成3年(1991) 8月22日	(73) 特許権者	000224798 同和鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
(65) 公開番号	特開平5-54714	(72) 発明者	末広 雅利 京都府京都市西京区川島栗田町50-8
(43) 公開日	平成5年(1993) 3月5日	(72) 発明者	河津 康一 大阪府池田市八王寺2丁目1番3号
前置審査		(72) 発明者	愛知後 将 京都府京都市西京区榎原江ノ本町11
		(74) 代理人	弁理士 角田 嘉宏
		審査官	原田 隆興

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層電極基板の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電ペースト組成物を基体上に印刷し、印刷された基体を複数枚積層した後焼成して多層電極基板を製造する方法において、上記導電ペースト組成物が、金、銀、パラジウム、白金、銅、あるいはニッケルの中の1種以上の金属粉末と該金属粉末をペースト化するために必要な有機ビヒクルと、 $R_{4-n}Si(OR')$  (ただし、R及びR' はアルキル基あるいはアリール基を示し、nは1以上4以下の整数である) で示されるアルコキシシラン化合物を加水分解して得られる化合物とを含有し、且つ該加水分解後の化合物の配合量が上記金属粉末100重量部に対して $SiO_2$ 換算値で0.01～5重量部であることを特徴とする多層電極基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

2

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、セラミックパッケージや多層配線基板あるいは積層セラミックコンデンサー等の多層電極基板を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 セラミックパッケージや多層配線基板あるいは積層セラミックコンデンサー等の多層電極基板は、それらの基体となる誘電体グリーンシート上に金、銀、パラジウム、白金、銅あるいはニッケルの中の1種以上の金属粉末を含む導電ペーストが印刷され、これら導電ペーストを印刷された誘電体グリーンシートを複数枚積層した後、高温で一括焼成して製造されている。

【0003】 この用途に用いられる導電ペーストには、上記の金属粉末以外に、誘電体グリーンシートとの焼成時の反りやデラミネーションを防ぐ目的で種々の化合物



が添加されている。例えば、多層配線基板ではこの目的のために、アルミナ、ジルコニア、マグネシア等の粉末が添加され、また、誘電体グリーンシートとの接着を良くするためにガラス質フリット等が添加されている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、そのような各種の化合物が添加されても、導電ペーストを印刷した誘電体グリーンシートを積層して一括焼成する場合、導電体グリーンシートと誘電ペーストとが同じように収縮しない結果、基板の反りや内層導体と誘電体グリーンシートとが部分的に収縮する、いわゆるデラミネーションが発生した。これは、誘電体グリーンシートと導電ペーストの収縮開始温度、収縮時の収縮速度および最終的な収縮率の差に起因するものである。

【0005】さらに、これらの反りやデラミネーションは積層体の枚数を増やすほど顕著となり、その結果、当然のこととして積層焼成された積層体の歩留りが低下した。本発明は従来の技術の有するこのような問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は、焼成に伴う基板の反りやデラミネーションが発生することのない多層電極基板の製造方法を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の要旨は、導電ペースト組成物を基体上に印刷し、印刷された基体を複数枚積層した後焼成して多層電極基板を製造する方法において、上記導電ペースト組成物が、金、銀、パラジウム、白金、銅、あるいはニッケルの中の1種以上の金属粉末と該金属粉末をペースト化するために必要な有機ビヒクルと、 $R_{4-n}Si(OH)_n$  (ただし、 $R$ 及び $R'$ はアルキル基あるいはアリール基を示し、 $n$ は1以上4以下の整数である)で示されるアルコキシシラン化合物を加水分解して得られる化合物(以下「本化合物」ともいう)とを含有し、且つ本化合物の配合量が上記金属粉末100重量部に対して $SiO_2$ 換算値で0.01~5重量部であることを特徴とする多層電極基板の製造方法にある。

【0007】本化合物の導電ペーストへの添加方法は、『本化合物自身を導電ペースト中に配合するか』、あるいは『金属粉末を本化合物を含有する溶液中で処理した後、この処理粉末をペースト化するか』のいずれの方法でもよい。

【0008】本化合物の製法について説明すると、例えばモノメチルトリメトキシシランやジメチルジエトキシシランのようなアルコキシシラン化合物の1種以上を、イソプロピルアルコール、ブチルカルビトールアセテート等のアルコキシシラン化合物が溶解する有機溶媒中で水を加えて加水分解して製造することができる。加水分解に際しては、硝酸や有機酸などの酸触媒を加えてもよい。また、反応速度を速める目的で反応温度を上げることもできる。反応が進行するとヒドロキシシラン( $R$

$Si(OH)_3$ )が生成するようになる。(これらの製法についての詳細は、特開昭63-241076号、特開昭63-297468号参照)本発明の金、銀、パラジウム、白金、銅あるいはニッケル粉末の平均粒径は $5\mu$ 以下であることが好ましく、粉末形状については特に限定されない。また、有機ビヒクルについてもペースト化できればよく、特に限定されない。

#### 【0009】

【作用】本化合物を導電ペースト中に含有させることにより、グリーンシート焼成時にグリーンシートの収縮と導電ペーストの収縮とをマッチングさせることができる。すなわち、本化合物は焼成時に熱分解してシリカ微粒子を生成するが、このシリカ微粒子が金属の粒子間に均一に分散され、金属粉末の焼結をコントロールするものと考えられる。

【0010】また、本化合物は液体状であるためペースト中に均一に溶解しやすく、さらに $R_{4-n}Si$ の $R$ 基(アルキル基あるいはアリール基)は有機ビヒクルとの相溶性がよいため、ペースト化状態での金属粉末の分散安定性が良好となる。

【0011】さらに、ケイ素原子に結合している $OH$ 基が金属粉末表面と親和性が高く金属粉末表面を均一に覆うので、少量で効果を発揮する。従って、金属粉100重量部に対する本化合物の配合量は $SiO_2$ 換算値で0.01重量部以上あればよい。しかし、0.01重量部未満では焼結コントロールの効果が少なく、一方、5重量部を超えると金属粉末の焼結を抑制しすぎて抵抗値が高くなりすぎるので好ましくない。

【0012】このように、本化合物を金属粉末100重量部に対して $SiO_2$ 換算値で0.01~5重量部配合することにより、金属粉末の焼結が適度に抑制され、焼成に伴う基板の反りやデラミネーションが発生することはなくなる。

#### 【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

#### 【0014】(実施例1)

ブチルカルビトールアセテート中にテトラメトキシシランとジメチルジメトキシシランを加えた後、室温で攪拌しつつ蒸留水を滴下することによって $SiO_2$ 換算値で20重量部の本化合物を合成した。そして、平均粒径 $1.3\mu$ の銀粉末100重量部に対し、この本化合物を $SiO_2$ 換算値で0~10重量部と適量の有機ビヒクル(エチルセルロースのターピネオール溶解液)とを加えてペースト化した。ペースト化には3本ロールミルを使用し、ペーストの粘度は10万cps~40万cpsとした。次いで、ホウケイ酸系ガラス—アルミナセラミックス混合低温焼成基板用のグリーンシート上に上記ペーストを印刷し、500℃で脱バインダー後、900℃で1時間焼成した。そして、その基板の反りと焼き付けられた導体の抵抗値を測定した。



【0015】なお、基板の反りの測定は、グリーンシート1枚上に10mm×10mmのパッドを印刷し、焼成した後の導体が印刷された側のグリーンシート焼成体表面と導体印刷部の凹凸の頂上部との距離を測定することで求めた。導体がグリーンシート焼成体表面より凸の場合はプラス、一方凹の場合はマイナスとした。また、導体の抵抗値はグリーンシート積層体の最上層に印刷されるパターンより比抵抗で求めた。

【0016】これらの基板の反り(×)と比抵抗(○)を図1に示す。図1に示すように、本化合物無添加のものでは反りは大きい、本化合物を0.01重量部加えると大幅に反りは減少し、5重量部までの添加量では大きな反りは発生しない。しかし、10重量部も加えるとマイナス側に大きな反りが発生する。また、比抵抗は5重量部までの添加では非常に小さいが、10重量部も加えると銀粉の焼成を大幅に抑制するので、比抵抗は増大する。

【0017】さらに、本化合物をSiO<sub>2</sub>換算値で0.5重量部加えた導体ペーストを印刷したグリーンシートを30枚積層して焼成したところ、反りは全く見られず、導体の比抵抗も2μΩ・cmと低く、非常に良好な結果を示した。また、積層体断面のSEM観察でもデラミネーションは全く発生していなかった。

【0018】このように本化合物は少量の添加でも基板の反りの抑制に優れた効果を示すが、シラン化合物としてシランカップリング剤や粉末状のシリカを使用した場合、これらも金属粉末の焼結のコントロールに効果を発揮するが、その添加量は本化合物に比べてかなり多量と

なり、その結果導電ペーストの特徴の1つである良導性が阻害され、抵抗値が大幅に増加してしまう。

【0019】(実施例2)

平均粒径0.3μmの球状のニッケル粉を実施例1の銀粉に代えて用い、同上の方法でペーストを作製した。図2は、チタン酸バリウム系の積層セラミックコンデンサー用グリーンシートにこのペーストを適用した結果である(×、○の意味は図1と同じである)。グリーンシートは、350℃(空気中)で脱バインダー後、1250℃で2時間窒素中で焼成した。図2に示すように、本グリーンシートにおいても図1と同様の傾向を示しており、本化合物の添加がグリーンシートの反りの抑制に対して非常に有効に作用することが分かる。

【0020】さらに、本化合物をSiO<sub>2</sub>換算値で1重量部加えた導電ペーストを印刷したグリーンシートを100枚積層して焼成しても、反り、デラミネーションともに認められず、良好な結果を示した。

【0021】

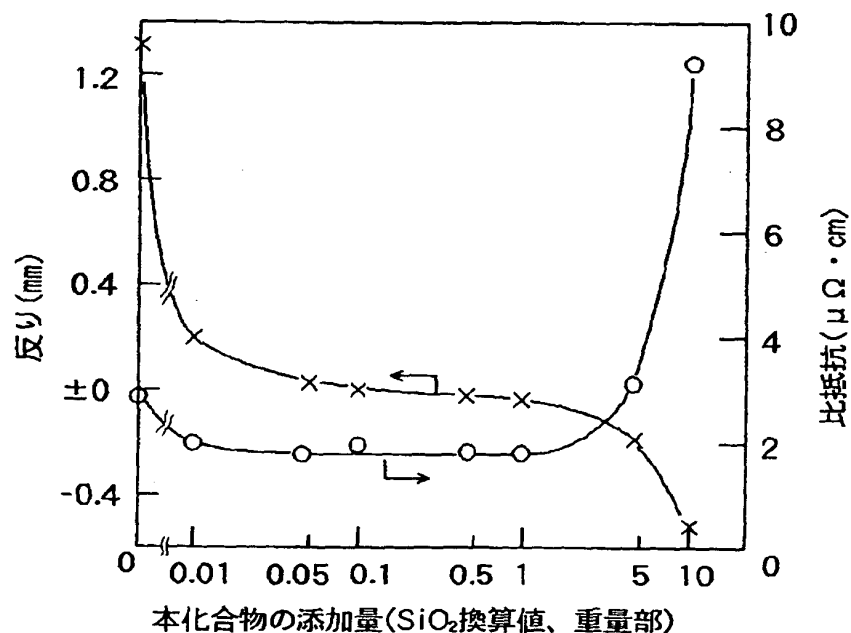
【発明の効果】本発明により、焼成に伴う基板の反りやデラミネーションが発生することのない多層電極基板の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】低温焼成多層基板用グリーンシートの反りと比抵抗に及ぼす本化合物の添加量の効果を示す図である。

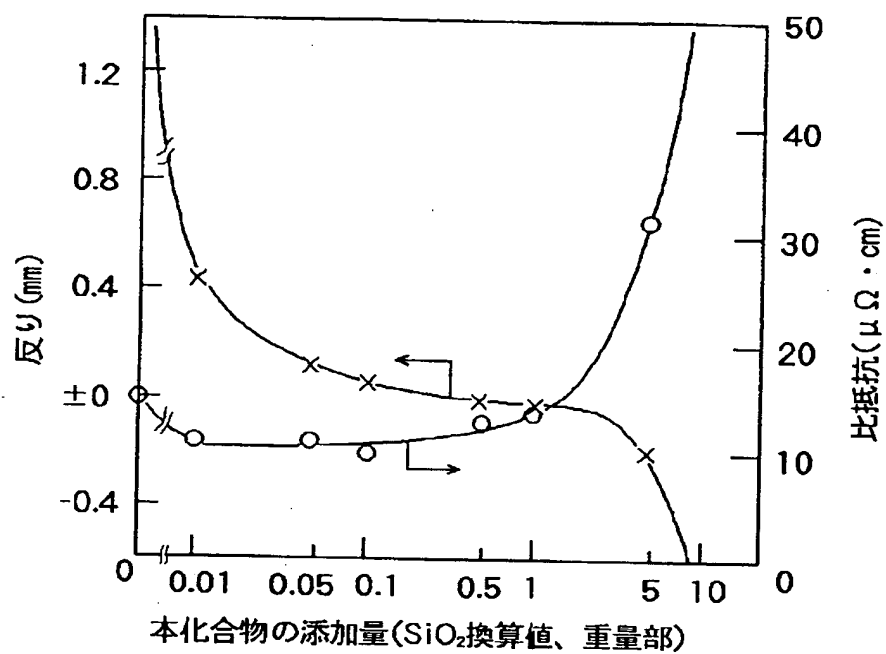
【図2】積層セラミックコンデンサー用グリーンシートの反りと比抵抗に及ぼす本化合物の添加量の効果を示す図である。

【図1】





【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 桐生 やまお  
滋賀県大津市若葉台27-13

(56)参考文献 特開 平1-189806 (J P, A)  
特開 昭55-62938 (J P, A)  
特開 平3-122162 (J P, A)  
特開 昭57-155386 (J P, A)  
実開 昭63-115252 (J P, U)